

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-134725

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58 10/40			H 0 1 M 4/58 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-311699

(22) 出願日 平成7年(1995)11月7日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 岡田 重人

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 荒井 創

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 正代 尊久

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供する。

【解決手段】 一般式、 A_yFeXO_4 (Aはアルカリ金属、Xは周期表の第IV族～第VII族の元素、 $0 < y < 2$) で表されるアルカリ金属 (A) 含有鉄複酸化物を主体とする物質を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質とした非水電解質二次電池。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式、 A_yFeXO_4 （Aはアルカリ金属、Xは周期表の第IV族～第VII族の元素、 $0 < y < 2$ ）で表されるアルカリ金属（A）含有鉄複酸化物を主体とする物質を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記アルカリ金属（A）含有鉄複酸化物、 A_yFeXO_4 が、Xとして周期表の第Va族、若しくは第Vb族元素の中の少なくとも一種類を含んで構成される物質であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記アルカリ金属（A）含有鉄複酸化物、 A_yFeXO_4 が、六方密充てん酸素骨格を持つオリビン若しくは立方密充てん酸素骨格を持つスピネルあるいは逆スピネル構造であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池、更に詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目指すものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムなどのアルカリ金属及びその合金や化合物を負極活物質とする非水電解質電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョン若しくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充電可逆性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる V_2O_5 や $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ などの層状若しくはトンネル状酸化物を正極に用いた電池が提案されているが、これらの金属酸化物は中心金属にクラーク数の極端に小さなレアメタルを用いているため、コストの点で実用上難点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の問題点を改善するために提案されたもので、その目的は、充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は非水電解質二次電池に関する発明であって、一般式、 A_yFeXO_4 （Aはアルカリ金属、Xは周期表の第IV族～第VII族の元素、 $0 < y < 2$ ）で表されるアル

カリ金属（A）含有鉄複酸化物を主体とする物質を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。オリビン化合物、及びスピネル化合物、逆スピネル化合物は共に $ABCO_4$ の組成式を持つ。オリビン構造と逆スピネルを含めたスピネル構造の違いは酸素イオンが六方密充てんか立方密充てんかであり、AやXの元素の種類によってその安定構造が変わる。例えば、 $LiFePO_4$ ではオリビン構造が安定で、 $LiFeVO_4$ では逆スピネル構造が安定相となる。しかし、いずれの構造の場合も本発明の正極活物質、 A_yFeXO_4 は、四面体サイトに元素Xが位置し、アルカリ金属Aは、鉄と共に八面体サイトに位置する。上述のように本発明における正極活物質は、あえてサイトまで表記すると $\{X\} \cdot [A_yFe]O_4$ と示される（ここで $\{ \}$ 内は四面体サイト、 $[\quad]$ 内は八面体サイトを示す）が、このような元素Xとしては、例えば、V、P、As、Sb、Bi等のVa族若しくはVb族元素の中の一つ以上を挙げることができる。 A_yFeXO_4 のオリビン相若しくはスピネル相は、リチウム化合物、鉄化合物及び、元素（X）のアンモニウム塩を混合の上、鉄が3価に酸化されるのを防ぐため、窒素ガス気流中での焼成によって容易に合成することができる。合成方法はこの方法に限定されるものではなく、例えば還元雰囲気下であれば、水素ガス気流中や炭素粉末添加等の方法も可能である。この正極活物質を用いて正極を形成するには、前記化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、あるいはかかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これに更にポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れる、あるいは前述の混合物をステンレスなどの支持体上に圧着成形する、あるいは前述の混合物を有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。

【0006】負極活物質であるリチウムは、一般のリチウム電池のそれと同様にシート状にして、またそのシートをニッケル、ステンレス等の導電体網に圧着して負極として形成される。また、負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他ナトリウム、カリウム、マグネシウム等従来公知のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質、例えば前

記金属の合金、炭素材料等が使用できる。電解液としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルムエート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート等に、アルカリ金属イオンを含むルイス酸を溶解した非水電解質溶媒、あるいは固体電解質等が使用できる。更にセパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【0007】

【実施例】以下、実施例によって本発明の方法を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0008】実施例1

図1は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。正極活物質には、炭酸リチウムとシュウ酸鉄二水和物、及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化1)ののち、秤量混合の上、窒素ガス気流中、800℃で数日間焼成して得た LiFePO_4 を用いた。

【0009】

【化1】反応式： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + 4\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

【0010】得られた粉末試料のX線回折図形を図2に示す。すなわち、図2は本発明の一実施例である LiFePO_4 のX線回折図形を示す図である。図2において、縦軸はX線回折強度(任意単位)、横軸は 2θ

(°)を示す。そのX線回折パターンは、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 と同じ、まさしく斜方晶系オリビン構造(JCPDS#40-1499)

〔トリフィライト(Triphylite)〕であると特定された。この試料をaとする。この試料aを粉碎して粉末とし、導電剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6(厚さ0.5mm、直径15mm)とした。次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液として、プロピレンカーボネートの単独溶媒に LiPF_6 を溶解させた1規定溶液を適量注

入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型リチウム電池を作製した。

【0011】実施例2

正極活物質には、炭酸リチウムとシュウ酸鉄二水和物、及びバナジン酸アンモニウムを次式の反応式(化2)ののち、秤量混合の上、窒素ガス気流中、600℃で2週間焼成して得た LiFeVO_4 を用いた。

【0012】

【化2】反応式： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow 2\text{LiFeVO}_4 + 2\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

【0013】得られた粉末試料のX線回折図形を図3に示す。すなわち、図3は本発明の一実施例である LiFeVO_4 のX線回折図形を示す図である。図3において、縦軸及び横軸は図2と同義である。そのX線回折パターンは、 LiCoVO_4 (JCPDS#38-1396)や LiNiVO_4 (JCPDS#38-1395)と同じ立方晶系逆スピネル構造であると特定された。この試料をbとする。正極活物質に、以上のようにして作製した LiFeVO_4 を用いる以外は、実施例1と同様にしてコイン型リチウム電池を作製した。

【0014】実施例3

正極活物質には、炭酸リチウムとシュウ酸鉄二水和物、バナジン酸アンモニウム、及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化3)ののち、秤量混合の上、窒素ガス気流中、600℃で数日間焼成して得た $\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた。

【0015】

【化3】反応式： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4 + 3\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

【0016】この試料をcとする。正極活物質に、以上のようにして作製した $\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてコイン型リチウム電池を作製した。

【0017】比較例1

本発明の効果を確認するために、従来の代表的な鉄化合物正極である酸化鉄、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を試料dとして、実施例1と同様のコイン型リチウム電池を作製した。このようにして作製した双方の試料a(実施例1)、b(実施例2)、c(実施例3)、d(比較例1)を正極活物質とする電池の、0.25mA/cm²の電流密度にて、5.3V終止の初期充電後の1V終止放電容量を各々表1に示す。

【0018】

【表1】

表 1

組 成 式	3 V 終止 放電容量	2.5 V 終止 放電容量	2 V 終止 放電容量
LiFePO_4	5 mAh	5.9 mAh	6.9 mAh
$\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$	5 mAh	5.9 mAh	6.6 mAh
LiFeVO_4	5 mAh	5.5 mAh	6.3 mAh
Fe_2O_3	2 mAh	3.3 mAh	7.1 mAh

【0019】試料a、b、cの放電曲線は類似しているが、一例として試料aの $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での、5.3V終止の初期充電後の放電曲線を図4に、試料dの同じく $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での、初期放電曲線を図5に示す。すなわち、図4は本発明の一実施例である LiFePO_4 の5.3V初期充電後の初回放電曲線を示す特性図であり、図5は本発明の比較例である Fe_2O_3 の放電曲線を示す特性図である。なお、図4、及び図5において、縦軸は電池電圧(V)、横軸は充放電時間(hr)を示す。更に本発明のサイクル可逆性を示す一例として試料a $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での5.3V～2.5V間電圧規制充放電サイクル試験中の充放電曲線を図6に示す。すなわち、図6は本発明の一実施例である LiFePO_4 の5.3V～2.5V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。なお、図6において、縦軸及び横軸は図4と同義である。表1、及び図4と図5より明らかなように、本発明の LiFeXO_4 は、いずれも低コストながら、従来の鉄酸化物正極、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べ、放電電圧が高くかつ平坦であるため、2.5V終止の放電容量は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の約2倍となっている。また、図6より明らかなようにその高電圧部は良好なサイクル性を有していることがわかる。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低コストの実用性の高い大容量非水電解質二次電池を構成することができ、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるコイン型電池の構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施例である LiFePO_4 のX線回折図形を示す図である。

【図3】本発明の一実施例である LiFeVO_4 のX線回折図形を示す図である。

【図4】本発明の一実施例である LiFePO_4 の5.3V初期充電後の初回放電曲線を示す特性図である。

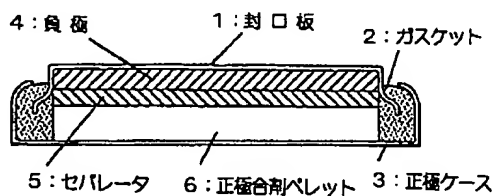
【図5】本発明の比較例である Fe_2O_3 の放電曲線を示す特性図である。

【図6】本発明の一実施例である LiFePO_4 の5.3V～2.5V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。

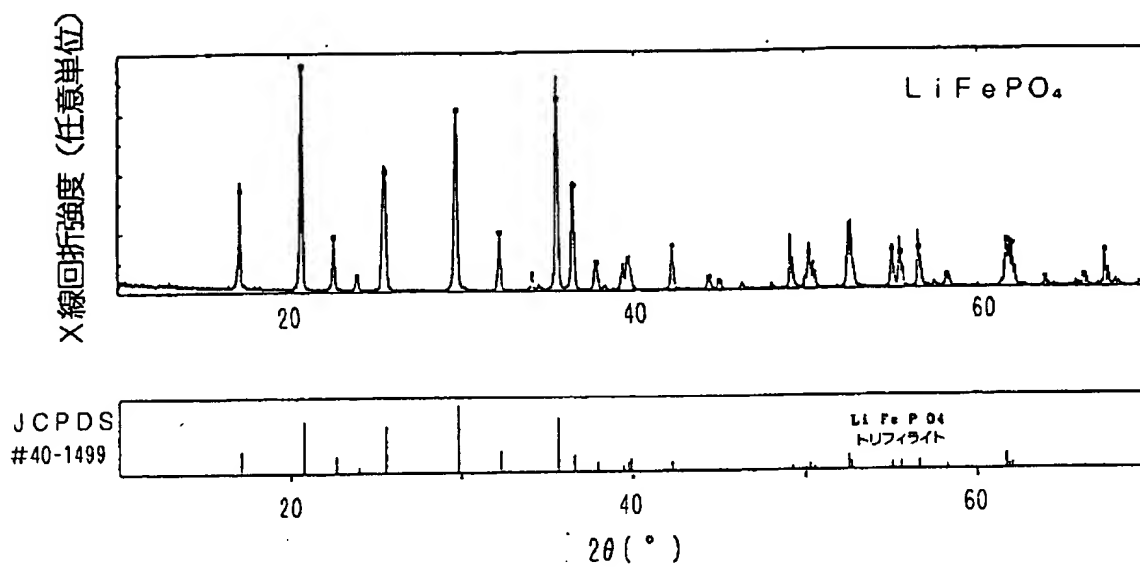
【符号の説明】

1：封口板、2：ガスケット、3：正極ケース、4：負極、5：セパレータ、6：正極合剤ペレット

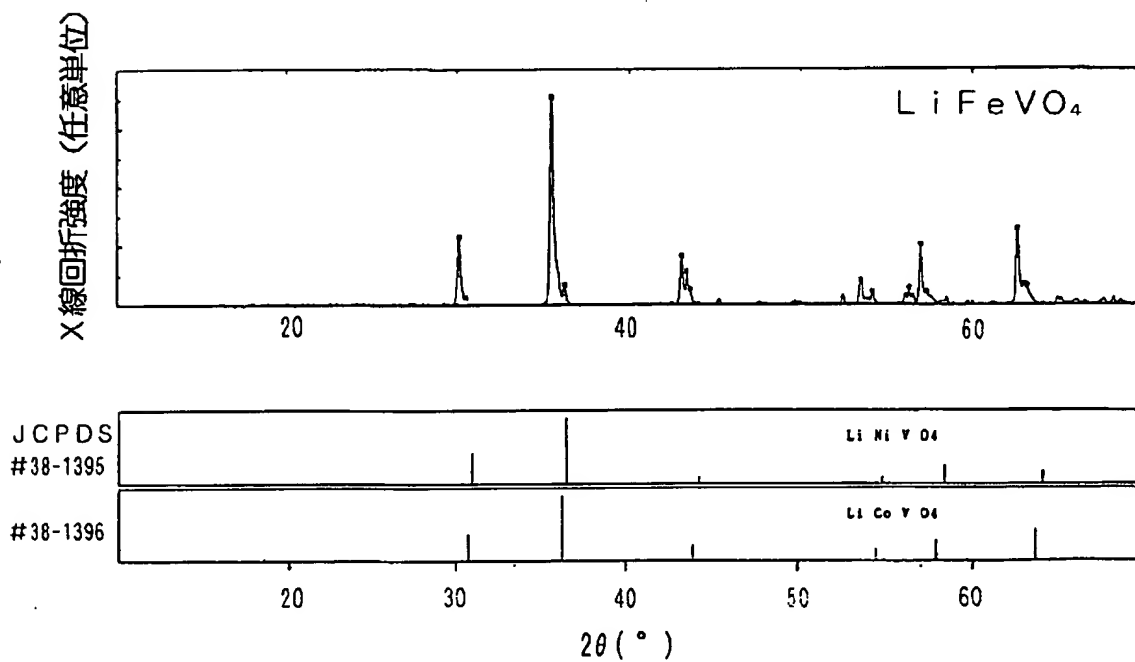
【図1】



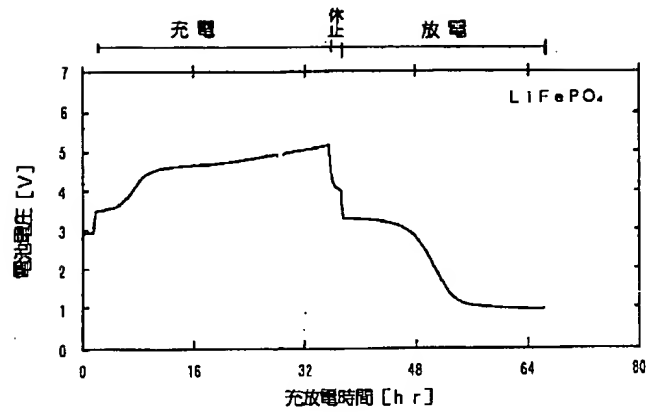
【図2】



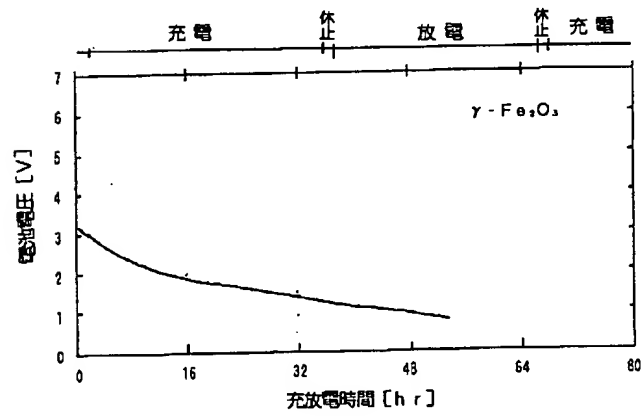
【図3】



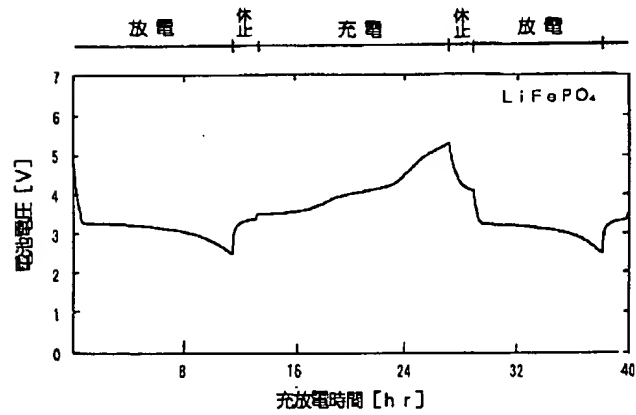
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 秀昭
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 桜井 庸司
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 準一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内



(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Official Gazette of Unexamined Patent Applications (A)

(11) Patent Application Publication No: **9-134725**

(43) Patent Application Publication Date: May 20, 1997

(51) Int. Cl.⁶ Identification Code Internal File Nos. FI Tech. Indic.

H 01 M 4/58
10/40

H 01 M 4/58
10/40 Z

Request for Examination: Not yet received

Number of Claims: 3 FD (Total of 7 Pages)

(21) Patent Application No: 7-311699

(22) Patent Application Date: November 7, 1995

(71) Applicant: 000004226
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Shigeto OKADA
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: So ARAI
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Takahisa MASASHIRO
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(74) Agent: Hiroshi NAKAMOTO, Patent Attorney (and 2 others)

Continued on the Last Page

(54) [Title of Invention] **Non-Aqueous Electrolyte Secondary Battery**

(57) [Abstract]

[Problem] To provide a large secondary battery at a low cost having excellent charging and discharging characteristics.

[Solution] A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode active material whose main component is an iron complex oxide containing an alkali metal (A) expressed by the general formula A_yFeXO_4 (where A is an alkali metal, X is an element belonging to Group IV-VII in the periodic table and $0 < y < 2$), a negative electrode active material capable of absorbing, storing and releasing alkali metals, alkali earth metals and ions thereof, and an electrolyte allowing the alkali metal ions to migrate so as to generate an electrochemical reaction with the positive electrode active material or the negative electrode active material.

[Claims]

[Claim 1] A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode active material whose main component is an iron complex oxide containing an alkali metal (A) expressed by the general formula A_yFeXO_4 (where A is an alkali metal, X is an element belonging to Group IV-VII in the periodic table and $0 < y < 2$), a negative electrode active material capable of absorbing, storing and releasing alkali metals, alkali earth metals and ions thereof, and an electrolyte allowing the alkali metal ions to migrate so as to

generate an electrochemical reaction with the positive electrode active material or the negative electrode active material.

[Claim 2] The non-aqueous electrolyte secondary battery in claim 1, wherein the alkali metal (A) expressed by the general formula $AyFeXO_4$ contains at least one element from Group Va or Group Vb in the periodic table as X.

[Claim 3] The non-aqueous electrolyte secondary battery in claim 1, wherein the alkali metal (A) expressed by the general formula $AyFeXO_4$ is an olivine with a hexagonal close-packed oxygen structure, a spinel with a cubic close-packed oxygen structure, or a reverse spinel.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application] The present invention relates to a non-aqueous electrolyte battery, more specifically to a non-aqueous electrolyte secondary battery that can be charged and discharged, and even more specifically to a non-aqueous electrolyte secondary battery with an improved positive electrode active material for increasing the charging and discharging capacity of the battery.

[0002]

[Prior Art] In non-aqueous electrolyte batteries that use alkali metals such as lithium or their alloys and compounds as the negative electrode active material, an insertion or intercalation reaction of the negative electrode metal

ions with the positive electrode active material provides both large-scale discharge capacity and charging reversibility. Among the secondary lithium batteries using lithium as the negative electrode active material, a battery has been proposed with a laminar or tunnel-shaped metal oxide as the positive electrode. These metal oxides (V_2O_3 , $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$) are able to serve as the intercalation host for the lithium. However, these batteries require rare metals at the end of the cracks in the main metal. As a result, the cost is prohibitive.

[0003]

[Problem Solved by the Invention] The purpose of the present invention is to solve the current problems by providing a large secondary battery at a low cost having excellent charging and discharging characteristics.

[0004]

[Means of Solving the Problem] The present invention is a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode active material whose main component is an iron complex oxide containing an alkali metal (A) expressed by the general formula A_yFeXO_4 (where A is an alkali metal, X is an element belonging to Group IV-VII in the periodic table and $0 < y < 2$), a negative electrode active material capable of absorbing, storing and releasing alkali metals, alkali earth metals and ions thereof, and an electrolyte allowing the alkali

metal ions to migrate so as to generate an electrochemical reaction with the positive electrode active material or the negative electrode active material.

[0005]

[Embodiment of the Invention] What follows is a detailed explanation of the present invention. The olivine compounds, spinel compounds and reverse spinel compounds have a compositional formula of $ABCO_4$. The difference between an olivine structure and a spinel or reverse spinel structure is that an olivine has a hexagonal close-packed oxygen structure and a spinel or reverse spinel has a cubic close-packed oxygen structure. The stability of both types of structure depends on the elements used for A and X. For example, $LiFePO_4$ has a stable olivine structure while $LiFeVO_4$ has a stable reverse spinel structure. In all cases, the positive electrode active material of the present invention, $LiFeXO_4$, has element X positioned at a tetrahedron site and the alkali metal A positioned at a hexahedron site. In the positive electrode active material of the present invention, the sites are expressed as $\{X\} \cdot [AyFe] O_4$, where $\{\dots\}$ indicates a tetrahedron site and $[...]$ indicates a hexahedron site. Here, element X is one or more elements from Group Va or Group Vb of the periodic table such as V, P, As, Sb or Bi. Because the olivine phase and spinel phase of $AyFeXO_4$ prevents the oxidation of iron with a valence of 3 when mixed with a lithium compound, iron compound or aluminum salt of element (X), it can be easily synthesized by performing sintering in a nitrogen gas flow. Any synthesis method can be used. If performed in a reduced atmosphere, a hydrogen gas

flow and carbon powder can be used. When forming a positive electrode using the positive electrode active material, a mixture of the compound powder and a bonding agent powder such as polytetrafluoroethylene is compacted on the surface of a stainless steel support structure. A conductive powder such as acetylene black can be added to give the powder mixture conductive properties. If necessary more bonding agent powder such as polytetrafluoroethylene can be added and the powder mixture can then be placed in a metal container and compacted on the surface of a stainless steel support structure. An organic solvent can also be added to the powder mixture to create a slurry, and the slurry can then be applied to the surface of a metal plate.

[0006]

The lithium negative electrode active material is in sheet form like most lithium batteries. Here, the sheet is pressed into a conductive mesh made of nickel or stainless steel to complete the negative electrode. In addition to lithium, lithium alloys and lithium compounds, any other chargeable and dischargeable material that can absorb and store ions from alkali metals, alkali earth metals can be used. These include sodium, potassium, magnesium and carbon materials. The electrolyte is a non-aqueous electrolyte or solid electrolyte in which a Lewis acid containing alkali metal ions is dissolved in dimethoxyethane, 2-methyltetrahydrofuran, ethylene carbonate, methyl formate, dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, acetonitrile, butyrolactone, dimethyl formamide, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane and ethyl methyl

carbonate. The materials used to construct the separator, battery cases and other components are the same as the prior art. There are no other restrictions on the construction of the battery.

[0007]

[Working Examples] The following is a detailed explanation of the method of the present invention with reference to the working examples. The present invention is by no means limited to these working examples. In the working examples, the batteries were constructed and tested in a dry box containing argon gas.

[0008] Working Example 1

FIG 1 is a cross-sectional view of the configuration of the coin-type battery in a working example of the present invention. Here, 1 denotes a sealed-opening base, 2 denotes a gasket, 3 denotes a positive electrode case, 4 denotes a negative electrode, 5 denotes a separator, and 6 denotes a positive electrode bonding pellets. The positive electrode material is LiFePO_4 obtained by performing the reaction expressed by Formula 1 on lithium carbonate, iron oxalate dihydrate and diammonium phosphate. The proper amounts were mixed together and sintered for several days at 800°C in a nitrogen gas flow.

[0009]

[Formula 1] Reaction Formula: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow$
 $2\text{LiFePO}_4 + 4\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

[0010]

An X-ray analysis of the powder samples is shown in FIG 2. In other words, FIG 2 is an X-ray analysis of the LiFePO_4 in a working example of the present invention. In FIG 2, the vertical axis indicates the intensity of the X-ray analysis (arbitrary units) and the horizontal axis indicates 2θ (°). The X-ray analysis patterns for LiCoPO_4 , LiNiPO_4 and LiMnPO_4 are the same, indicating an orthorhombic olivine structure (JCPDS # 40-1499) (triphylite). This is sample (a). Sample (a) was pulverized into a powder, mixed with a conductive agent (acetylene black) and a bonding agent (polytetrafluoroethylene) and rolled to form positive electrode bonding pellets 6 with a thickness of 0.5 mm and a diameter of 15 mm. Next, a lithium metal negative electrode 4 was pressed down on the stainless steel sealed-opening base 1, and inserted into the groove in the polypropylene gasket 2. A porous polypropylene separator 5 and the positive electrode bonding pellets 6 were placed successively on the negative electrode 4, and impregnated with a single solution electrolyte consisting of LiPF_6 dissolved in a single polypropylene carbonate solvent. This was covered with a stainless steel positive electrode case 3 to complete a coin-shaped lithium battery with a thickness of 2 mm and a diameter of 23 mm.

[0011] Working Example 2

The positive electrode active material was obtained by performing the reaction expressed by Formula 2 on lithium carbonate, iron oxalate dihydrate and ammonium vanadate. The proper amounts were mixed together and sintered for two weeks at 600°C in a nitrogen gas flow.

[0012]

[Formula 2] Reaction Formula: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow 2\text{LiFeVO}_4 + 2\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

[0013]

An X-ray analysis of the powder samples is shown in FIG 3. In other words, FIG 3 is an X-ray analysis of the LiFeVO_4 in a working example of the present invention. In FIG 3, the vertical axis and the horizontal axis are the same as FIG 2. The X-ray analysis patterns for LiCoVO_4 (JCPDS # 38-1396) and LiNiVO_4 (JCPDS # 38-1395) are the same, indicating a cubic reverse spinel structure. This is sample (b). A coin-shaped lithium battery was manufactured in the same manner as the first working example except that LiFeVO_4 was used as the positive electrode active material.

[0014] Working Example 3

The positive electrode active material was obtained by performing the reaction expressed by Formula 3 on lithium carbonate, iron oxalate dihydrate, ammonium vanadate and diammonium phosphate. The proper amounts were mixed together and sintered for several days at 600°C in a nitrogen gas flow to obtain $\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$.

[0015]

[Formula 3] Reaction Formula: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 $\rightarrow 2\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4 + 3\text{NH}_3 + 5\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$

[0016]

This is sample (c). A coin-shaped lithium battery was manufactured in the same manner as the first working example except that $\text{LiFeV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ was used as the positive electrode active material.

[0017] Comparative Example 1

In order to demonstrate the effect of the present invention, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the iron oxide most often used as the positive electrode active material in the prior art, is sample (d). This was used to manufacture a coin-shaped lithium battery in the same manner as the first working example. Table 1 shows the discharge capacity for 1 V after an initial 5.3 V charge at an electric current density of 0.25 mA/cm² for batteries using sample (a) (Working Example 1), sample (b)

(Working Example 2), sample (c) (Working Example 3) and sample (d) (Comparative Example 1) as the positive electrode active material.

[0018] [Table 1]

Table 1

Compositional Formula	3 V Final Discharge Capacity	2.5 V Final Discharge Capacity	2 V Final Discharge Capacity
LiFePO ₄	5 mAh	5.9 mAh	6.9 mAh
LiFeV _{0.5} P _{0.5} O ₄	5 mAh	5.9 mAh	6.6 mAh
LiFeVO ₄	5 mAh	5.5 mAh	6.3 mAh
Fe ₂ O ₃	2 mAh	3.3 mAh	7.1 mAh

[0019]

The discharge curves for samples (a), (b) and (c) resemble each other. The discharge curve for sample (a) with an electric current density of 0.25 mA/cm₂ after an initial 5.3 V charge is shown in FIG 4, and the discharge curve for sample (d) with an electric current density of 0.25 mA/cm² after an initial charge is shown in FIG 5. In other words, FIG 4 is a graph showing the initial discharge curve of LiFePO₄ in a working example of the present invention after an initial 5.3 V charge, and FIG 5 is a graph showing the initial discharge curve of Fe₂O₃ in a comparative example of the present invention. In FIG 4 and FIG 5, the vertical axis denotes the battery voltage (V) and the horizontal axis denotes the charge and discharge time (hr). As an example of cycle reversibility in the present invention, the charge and discharge curve for a single test cycle for sample (a) is shown in FIG 6. Here, the electric current density is 0.25 mA/cm²

and the voltage is restricted to 5.3 V ~ 2.5 V. In other words, FIG 6 is a graph showing the charge and discharge curves of LiFePO_4 in a working example of the present invention when voltage restriction testing is performed in a range between 5.3 V and 2.5 V. The vertical axis and horizontal axis in FIG 6 are the same as FIG 4. As shown in Table 1, FIG 4 and FIG 5, the LiFeXO_4 materials of the present invention have discharge voltages that are the same or higher than the iron oxide positive electrode material $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ of prior art, but the materials of the present invention are less expensive. Moreover, the final discharge capacity at 2.5 V is twice that of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As shown in FIG 6, the present invention also has a high voltage component with good cycle properties.

[0020]

[Effect of the Invention] As explained above, the present invention is a large, low-cost non-aqueous electrolyte secondary battery with a wide range of applications. The battery of the present invention should be useful in a variety of different fields.

[Brief Explanation of the Drawings]

[FIG 1] A cross-sectional view of the configuration of the coin-type battery in a working example of the present invention.

[FIG 2] An X-ray analysis of the LiFePO_4 in a working example of the present invention.

[FIG 3] An X-ray analysis of the LiFeVO_4 in a working example of the present invention.

[FIG 4] A graph showing the initial discharge curve of LiFePO_4 in a working example of the present invention after an initial 5.3 V charge.

[FIG 5] A graph showing the initial discharge curve of Fe_2O_3 in a comparative example of the present invention.

[FIG 6] A graph showing the charge and discharge curves of LiFePO_4 in a working example of the present invention when voltage restriction testing is performed in a range between 5.3 V and 2.5 V.

[Keys to Drawings]

- 1 ... sealed-opening base
- 2 ... gasket
- 3 ... positive electrode case
- 4 ... negative electrode
- 5 ... separator
- 6 ... positive electrode bonding pellets

[FIG 1]

- 1 ... sealed-opening base
- 2 ... gasket
- 3 ... positive electrode case
- 4 ... negative electrode
- 5 ... separator
- 6 ... positive electrode bonding pellets

[FIG 2]

Intensity of X-Ray Analysis

Triphylite

[FIG 3]

Intensity of X-Ray Analysis

[FIG 4]

Charge Pause Discharge

[horizontal axis] Charge and Discharge Time (hr)

[vertical axis] Battery Voltage (V)

[FIG 5]

Charge Pause Discharge Pause Charge

[horizontal axis] Charge and Discharge Time (hr)

[vertical axis] Battery Voltage (V)

[FIG 6]

Discharge Pause Charge Pause Discharge

[horizontal axis] Charge and Discharge Time (hr)

[vertical axis] Battery Voltage (V)

Continued From First Page

(72) Inventor: Hideaki OTSUKA
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yoji SAKURAI
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Junichi YAMAKI
Nippon Telephone & Telegraph Corporation (NTT)
3-19-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo